

配線形成用下層膜形成材料、埋め込み材料、及びこれらを用いた配線形成方法

関連出願の参照 (CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS)

本出願は、２００２年１１月２７日に先に提出された日本国特許出願番号２００２－３４３８６７、２００２－３４３８６８、２００２－３４３８６９、および２００２－３４３８７０の優先権の利益を享受するとともに、その全内容を組み込むものである。

発明の背景 (BACKGROUND OF THE INVENTION)

1) 発明の分野 (Field of the Invention)

本発明は、半導体基板上に配線を形成する際に用いて好適な下層膜形成材料、埋め込み材料、およびこれらを用いた配線形成方法に関する。ここでいう下層膜とは、(a) ホトレジスト層を基板上に形成する前に該基板上に形成しておくことによってホトレジストのパターニング時に露光光の基板面からの反射光がホトレジストに入射するのを防止してホトレジストパターンの解像性を向上させることができる下層膜と、(b) 配線形成のためのリソグラフィに用いるホトレジスト層を有機膜からなる下層膜とシリコン含有上層レジスト膜との２層から構成することによりレジストのパターン精度を高めることを特徴とするシリコン含有２層レジストに好適な下層膜と、(c) 配線形成のためのリソグラフィに用いるホトレジスト層を少なくとも有機膜からなる下層膜と中間層膜とホトレジスト上層膜とからなる多層構成とすることによりレジストのパターン精度を高めることを特徴とする多層レジストプロセスに好適な下層膜とを、示す。また、ここでいう埋め込み材料とは、(d) 基板上の低誘電体層に形成された第１のエッチング空間と該第１のエッチング空間に連通するとともに該第１のエッチング空間と形状および寸法の異なる第２のエッチング空間とから少なくとも構成されるデュアルダマシン構造を形成するためのエッチング空間埋め込み材料を、示す。

2) 関連技術の説明 (Description of the Related Art)

周知のように、半導体基板は、シリコンウェハーなどの基板上に誘電体層（絶縁体層）が積層されてなるもので、この半導体基板の前記誘電体層中にパターン化された導体層（配線

層) が形成されることによって、半導体配線構造が構成される。

前記配線層の形成には、大きく 2 通りの方法が用いられている。一つ目の方法では、前記誘電体層の上に導体層を均一に形成し、この導体層の上にホトレジストを形成し、このホトレジストにパターン光を照射（露光）し現像することによりレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとして、エッチング処理により前記導体層をパターンニングして配線層を形成し、前記レジストパターンを除去した後、さらに誘電体層を積層することによって、誘電体層中に配線層を構成する。

二つ目の方法では、前記誘電体層の上にホトレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとして、エッチング処理により前記誘電体層中に配線溝（トレンチ）を形成し、前記レジストパターンを除去した後、配線溝中に導体材料を埋め込み、その上に誘電体層を積層することによって、半導体配線構造が形成される。

なお、配線構造を多層化する場合は、前記各方法における配線層の形成工程を繰り返して複数の配線層を積層することになるが、各配線層形成工程の間に、ビア配線形成工程が必要となる。このビア配線形成工程は、下部配線層と上部配線層との間の層間絶縁層となる誘電体層にビアホールを形成し、このビアホールに、導体材料を気相法により堆積、もしくは導体材料を埋め込んで、下部配線層と上部配線層とを電氣的に接続するビア配線を形成する工程である。

前記二つの配線形成方法のいずれの方法による場合でも、ホトレジスト層を露光してパターンニングするときに露光光がレジスト層を透過し、その透過光が下層表面で反射され、反射光がホトレジスト層の露光すべきでない部分に入射してしまう現象が生じる。この反射光のホトレジスト層への入射によって、ホトレジストのパターン解像性が劣化されてしまう。そこで、従来から半導体基板上にホトレジスト層を形成する前に、露光光を吸収する特性を持つ材料を含有した樹脂組成物を基板上に塗布して下層膜を形成し、この下層膜の上にホトレジスト層を形成する方法が採用されている。この下層膜はその目的とする作用に注目して反射防止膜とも呼称されている。

この反射防止膜の材料としては、従来、様々なものが提案されている。例えば、特開平 10-319601 号公報に記載のように、イミノスルホネート基を有する重合体と溶剤を含

有する樹脂組成物が提案されている。

また、特表2000-512336号公報に記載のように、スルホン酸エステルを含む特定の置換基を有するヒドロキシスチレン単位を有するポリマーを含有してなる光吸収性ポリマーが開発され、特表2000-512402号公報に記載のように、前記光吸収性ポリマーと溶剤とを含有してなる反射防止膜形成材料が提案されている。

ところで、露光光の反射防止特性を有する下層膜には、主目的の反射防止特性以外に、ホトレジストパターンをマスクとして、その下部の導体層あるいは誘電体層のエッチング処理が終了した後に、何らかの手段により除去できる特性が必要となる。

このような、反射防止膜としての役目を果たした後の下層膜の除去という観点から、前記従来の下層膜を検討してみると、まず、前記特開平10-319601号公報に開示の反射防止膜材料は、樹脂成分として、イミノスルホネート基を有する重合体が用いられており、この樹脂成分は、ホトレジスト用の剥離液に不溶である。したがって、この特開平10-319601号公報に開示の技術では、上層のホトレジストパターンを剥離液にて除去した後、残った下層膜を O_2 プラズマアッシングを施して除去している。

また、前記特表2000-512336号公報および特表2000-512402号公報に開示の樹脂成分もまた、ホトレジスト用剥離液に対して不溶であり、やはり、ホトレジストパターンを剥離液にて除去した後に、残った下層膜を O_2 プラズマアッシングにより除去している。

周知のように、半導体配線構造においては、配線層を覆って他の配線層との間を電氣的に隔離している誘電体層は、配線層の電氣的特性に影響を与えないために、できるだけ低誘電率であることが必要である。その誘電体の誘電率の低さの程度は、具体的には、誘電率 k が3.0以下のものが主流となりつつある。ところが、このような低誘電率の材料は、 O_2 プラズマアッシングに対する耐性が低く、 O_2 プラズマに曝されることによって、容易に表面が劣化したり、誘電率が増加したりする。

このような低誘電体層を用いた半導体基板に前記従来の反射防止膜を形成して、配線層を形成した場合、反射防止膜を除去するために用いた O_2 プラズマアッシングによって誘電体層が浸食されたり、その誘電率が増加してしまうという劣化が生じやすく、その結果、配線

層の電気的特性に悪影響が生じるという問題点がでてくる。

また、半導体配線構造体の製造においては、前述のように、半導体上に配線層をエッチングにより形成したり、配線層埋め込み用の配線溝を形成するために、ホトレジストや下層膜のリソグラフィーによるパターンニングが行われる。このリソグラフィー工程の制御因子には、露光光を発生するステッパーにおける電流値、電圧値の制御や、レンズの焦点位置の調整、ホトマスクの精度や、取り付け位置精度、さらにはホトレジスト組成物の塗布特性や硬化特性など多くの因子が存在し、これらの制御因子が何らかの原因により変動して、パターンニングが不良となり、リソグラフィー工程をやり直さなければならない場合が発生する。そのような場合には、半導体基板を廃棄し、新たな半導体基板を使用することは、資源の無駄であり、環境への悪影響もある。したがって、かかる製造工程では、不十分なリソグラフィーが行われたホトレジスト層および下層膜を除去して半導体基板を回収する必要がある。このような半導体基板の再生、回収工程における下層膜の除去処理はリワーク処理と呼称されており、半導体配線構造体の製造における経済性を考える場合には、重要な処理工程である。このようなリワーク処理という観点から前記従来の反射防止膜を検討すると、従来の反射防止膜は、その除去に O_2 プラズマアッシングを用いなければならず、リワーク処理後の半導体基板の特性が劣化しやすいという問題点があり、適当ではない。

一方、前述のような配線構造を有するデバイスでは、高集積化は恒常的な課題であり、配線のより微細化が要求されている。配線の微細化には、リソグラフィー用のホトレジストのパターン解像性の向上と、露光によって得られたレジストパターンをマスクとしたエッチングによる配線層あるいは配線溝のパターン解像性の向上とが必要となる。レジスト層の膜厚が薄ければ薄いほど、露光装置と配線パターンマスクとを用いたレジストへのパターン転写の精度を高めることができる。一方、レジスト層の膜厚が薄いと、レジストパターンをマスクとした下層のエッチング工程において、レジスト層のレジスト耐性を維持することが難しくなり、エッチングによる配線層もしくは配線溝の解像性に悪影響がでやすい。レジスト耐性を高めるためには、膜厚が厚い方が好ましい。このように、ホトレジストを用いたリソグラフィー精度を高めるためには、ホトレジストの膜厚の設定に、二律背反的な要求が生じる。かかる問題を解決して、ホトレジストを用いたリソグラフィー精度を高める技術として、シ

リコン含有2層レジストを用いた配線形成方法と、多層レジストを用いた配線形成方法（特開平10-92740号公報）とが提供されている。

前記前者の配線形成方法は、レジストを単層ではなく、2層構造とすることによって、レジスト膜厚を厚くしながらもパターン転写精度を高めるリソグラフィ技術である。この技術では、まず、基板上に有機高分子材料からなる厚膜の下層膜を形成し、その上に酸素プラズマエッチング耐性の高いシリコン含有ホトレジスト材料からなる薄膜のレジスト上層膜を形成する。その後、レジスト上層膜に配線パターンを転写し、上層レジストパターンを形成する。次に、得られた上層レジストパターンをマスクとして、酸素プラズマエッチングによりレジスト下層膜をパターンニングする。これによって、全体の膜厚が厚く、しかもパターン転写精度の高いレジスト膜が得られる。

前記シリコン含有2層レジストの構成材料については、例えば、特開2002-033257号公報に開示されている。この特開2002-033257号公報では、下層膜は、第1レジスト層と呼称され、上層レジスト膜は、第2レジスト層と呼称されている。

前記第1レジスト層の構成材料には、一般的なものとして、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、クレゾール樹脂等の縮合高分子化合物、側鎖にフェニル基等の芳香環、あるいはナフチル基、アントリル基等の縮合芳香環を有するビニルポリマーが用いられるとしており、さらに各種公知のホトレジストも好適に用いることができるとしている。

また、前記第2レジスト層に用いられるシリコン含有感光性組成物には、公知のものが使用可能であると述べられている。

ところで、前記シリコン含有2層レジストプロセスは、そのレジストパターンをマスクとして、その下部の導体層あるいは誘電体層のエッチング処理が終了した後に、何らかの手段により除去しなければならない。特開2002-033257号公報では、この特許に特有な湿式剥離処理によりシリコン含有上層レジスト膜を除去し、残った下層膜をO₂プラズマアッシングにより除去している。

周知のように、半導体配線構造においては、配線層を覆って他の配線層との間を電氣的に隔離している誘電体層は、配線層の電氣的特性に影響を与えないために、できるだけ低誘電率であることが必要である。その誘電体の誘電率の低さの程度は、具体的には、誘電率kが

3. 0以下のものが主流となりつつある。ところが、このような低誘電率の材料は、 O_2 プラズマアッシングに対する耐性が低く、 O_2 プラズマに曝されることによって、容易に表面が劣化したり、誘電率が増加したりする。

このような低誘電体層を用いた半導体基板に前記従来のシリコン含有2層レジストからなるレジストパターンを形成して、配線層を形成した場合、基板上の下層膜を除去するために用いた O_2 プラズマアッシングによって誘電体層が浸食されたり、その誘電率が増加してしまうという劣化が生じやすく、その結果、配線層の電気的特性に悪影響が生じるという問題点がでてくる。

また、半導体配線構造体の製造においては、前述のように、半導体上に配線層をエッチングにより形成したり、配線層埋め込み用の配線溝を形成するために、ホトレジストや下層膜のリソグラフィーによるパターニングが行われる。このリソグラフィー工程の制御因子には、露光光を発生するステッパーにおける電流値、電圧値の制御や、レンズの焦点位置の調整、ホトマスクの精度や、その取り付け位置精度、さらにはホトレジスト組成物の塗布特性や硬化特性など多くの因子が存在し、これらの制御因子が何らかの原因により変動して、パターニングが不良となり、リソグラフィー工程をやり直さなければならない場合が発生する。そのような場合には、半導体基板を廃棄し、新たな半導体基板を使用することは、資源の無駄であり、環境への悪影響もある。したがって、かかる製造工程では、不十分なリソグラフィーが行われたホトレジスト層および下層膜を除去して半導体基板を回収する必要がある。このような半導体基板の再生、回収工程における下層膜の除去処理はリワーク処理と呼称されており、半導体配線構造体の製造における経済性を考える場合には、重要な処理工程である。このようなリワーク処理という観点から前記従来の下層膜を検討すると、従来の下層膜は、その除去に O_2 プラズマアッシングを用いなければならず、リワーク処理後の半導体基板の特性が劣化しやすいという問題点があり、適当ではない。

ところで、ホトレジスト層が実質的に2層構成となる技術に、前記シリコン含有2層レジストを用いる技術とは別に、露光光の反射防止を目的とした下層膜をレジスト層の下に設ける技術が知られている。この下層膜は、露光光の吸収特性が高い樹脂組成物から構成されており、上層レジストのパターニング光を吸収して基板面に到達するのを防止することにより、

露光光の反射光が生じないようにする役割を果たす。この下層膜を形成する材料を前記シリコン含有2層レジストの下層膜を形成するために転用することも可能であると考えられる。もし、この反射防止膜が O_2 プラズマアッシングを用いずに除去できるのであれば、前述のシリコン含有2層レジストを用いた配線形成方法における問題点を解決することができることになる。

前記反射防止膜の材料としては、従来、様々なものが提案されている。例えば、イミノスルホネート基を有する重合体と溶剤を含有する樹脂組成物が提案されている（特開平10-319601号公報）。

また、スルホン酸エステルを含む特定の置換基を有するヒドロキシスチレン単位を有するポリマーを含有してなる光吸収性ポリマーが開発され（特表2000-512336号公報）、この光吸収性ポリマーと溶剤とを含有してなる反射防止膜形成材料が提案されている（特表2000-512402号公報）。

前記特開平10-319601号公報に開示の反射防止膜材料は、樹脂成分として、イミノスルホネート基を有する重合体を用いられており、この樹脂成分は、ホトレジスト用の剥離液に不溶である。したがって、この特開平10-319601号公報に開示の技術では、上層のホトレジストパターンを剥離液にて除去した後、残った下層膜を O_2 プラズマアッシングを施して除去している。

また、前記特表2000-512336号公報および特表2000-512402号公報に開示の樹脂成分もまた、ホトレジスト用剥離液に対して不溶であり、やはり、ホトレジストパターンを剥離液にて除去した後に、残った下層膜を O_2 プラズマアッシングにより除去している。

したがって、従来の反射防止膜をシリコン含有2層レジストの下層膜に転用しても、下層膜の除去に伴う問題点の解決を図ることはできない。

前述の后者の配線形成方法（特開平10-92740号公報）、すなわち、多層レジストプロセスは、レジストを単層ではなく、多層構造とすることによって、（1）マスクから最初にパターンを転写される最上層ホトレジスト膜を薄くしてリソグラフィーにおける分解能と焦点深度とを共に改善し、（2）前記最上層膜の下に、薄膜干渉効果が少なくエッチング

に対する耐性の高い反射防止膜等を多層に形成し、パターン転写精度が高く、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンを得る技術である。この技術では、まず、基板上に複合反射防止膜を形成する。この複合反射防止膜は、例えば、炭素膜とシリコン酸化膜とから構成され、必要に応じて、これらの間に窒化ケイ素バリア層を設けてなる多層膜である。この多層膜の上に膜厚の薄いホトレジスト上層膜を形成する。その後、ホトレジスト上層膜にリソグラフィーにより配線パターンを転写し、上層レジストパターンを形成する。次に、得られた上層レジストパターンをマスクとして、中間層であるシリコン酸化膜をエッチング加工して、前記パターンを転写する。続いて、前記上層レジストパターンと中間層パターンとをマスクとして、下層膜である炭素膜をエッチング加工して、配線パターンを転写する。最後に前記上層レジストパターンと中間層パターンとを除去することによって、耐ドライエッチング性が良好で、パターン転写精度の高い炭素膜（下層膜）パターンが得られる。この下層膜パターンである炭素膜パターンをマスクとして、基板をパターンに従ってエッチングする。

ところで、前記多層レジストの内、最後に残った下層膜（炭素膜）パターンは、その下部の導体層あるいは誘電体層のエッチング加工によるパターニングが終了した時点で、何らかの手段により除去しなければならない。特開平10-92740号公報では、 O_2 プラズマアッシングにより除去している。

周知のように、半導体配線構造においては、配線層を覆って他の配線層との間を電氣的に隔離している誘電体層は、配線層の電氣的特性に影響を与えないために、できるだけ低誘電率であることが必要である。その誘電体の誘電率の低さの程度は、具体的には、誘電率 k が 3.0 以下とすることが必要とされている。ところが、このような低誘電率材料は、 O_2 プラズマアッシングに対する耐性が低く、 O_2 プラズマに曝されることによって、容易に表面が劣化したり、誘電率が増加したりする。

このような低誘電体層を用いた半導体基板に前記従来の多層レジストからなるレジストパターンを形成して、配線層を形成した場合、基板上の下層膜を除去するために用いた O_2 プラズマアッシングによって誘電体層が浸食されたり、その誘電率が増加してしまうという劣化が生じやすく、その結果、配線層の電氣的特性に悪影響が生じるという問題点がでてくる。

また、半導体配線構造体の製造においては、前述のように、半導体上に配線層をエッチン

グにより形成したり、埋め込み配線層用の配線溝を形成するために、ホトレジストや下層膜のリソグラフィーによるパターニングが行われる。このリソグラフィー工程の制御因子には、露光光を発生するステッパーにおける電流値、電圧値の制御や、レンズの焦点位置の調整、ホトマスクの精度や、その取り付け位置精度、さらにはホトレジスト組成物の塗布特性や硬化特性など多くの因子が存在し、これらの制御因子が何らかの原因により変動して、パターニングが不良となり、リソグラフィー工程をやり直さなければならない場合が発生する。そのような場合には、半導体基板を廃棄し、新たな半導体基板を使用することは、資源の無駄であり、環境への悪影響もある。したがって、かかる製造工程では、不十分なリソグラフィーが行われたことが判明した時点で、基板上に残っているレジストを除去して半導体基板を回収する必要がある。このような半導体基板の再生、回収工程における不良レジストの除去処理はリワーク処理と呼称されており、半導体配線構造体の製造における経済性を考える場合には、重要な処理工程である。このようなリワーク処理という観点から前記従来の下層膜を検討すると、従来の下層膜は、その除去に O_2 プラズマアッシングを用いなければならず、リワーク処理後の半導体基板の特性が劣化しやすいという問題点があり、適当ではない。

さらに、前述のように配線層を支持する層間絶縁層に低誘電体層を用いる場合にしばしば発生するポイズニング (poisoning) と呼称される現象が、レジストパターンの形成工程において、最近、問題になっており、その解決が求められている。

前述のようなポイズニング現象は、層間絶縁層に低誘電体層を用いた場合に生じやすく、しかも、前記従来の下層膜材料では、抑止することができない。したがって、低誘電体層を用いた配線構造形成プロセスにおいて、使用後の除去容易性を維持しつつ、ポイズニング現象を抑止することのできる下層膜材料の開発が望まれているのが、現状である。

ところで、ホトレジスト層が実質的に多層 (2層) 構成となる技術に、前記多層レジストを用いる技術とは別に、露光光の反射防止を目的とした下層膜をレジスト層の下に設ける技術が知られている。この下層膜は、露光光の吸収特性が高い樹脂組成物から構成されており、上層レジストのパターニング光を吸収して基板面に到達するのを防止することにより、露光光の反射光が生じないようにする役割を果たす。もし、この反射防止膜が O_2 プラズマアッシングを用いずに除去でき、しかもポイズニングによるレジスト膜への悪影響を抑止できる

のであれば、前述の多層レジストを用いた配線形成方法における問題点を解決できることになる。

前記反射防止膜の材料としては、従来、様々なものが提案されている。例えば、イミノスルホネート基を有する重合体と溶剤を含有する樹脂組成物が提案されている（特開平10-319601号公報）。

また、スルホン酸エステルを含む特定の置換基を有するヒドロキシスチレン単位を有するポリマーを含有してなる光吸収性ポリマーが開発され（特表2000-512336号公報）、この光吸収性ポリマーと溶剤とを含有してなる反射防止膜形成材料が提案されている（特表2000-512402号公報）。

前記特開平10-319601号公報に開示の反射防止膜材料は、樹脂成分として、イミノスルホネート基を有する重合体を用いられており、この樹脂成分は、ホトレジスト用の剥離液に不溶である。したがって、この特開平10-319601号公報に開示の技術では、上層のホトレジストパターンを剥離液にて除去した後、残った下層膜を O_2 プラズマアッシングを施して除去している。

また、前記特表2000-512336号公報および特表2000-512402号公報に開示の樹脂成分もまた、ホトレジスト用剥離液に対して不溶であり、やはり、ホトレジストパターンを剥離液にて除去した後に、残った下層膜を O_2 プラズマアッシングにより除去している。

したがって、従来の反射防止膜を多層レジストの下層膜に転用しても、下層膜の除去に伴う問題点の解決を図ることはできない。

ところで、半導体集積回路における基本的配線構造に着目してみると、この基本的配線構造は、周知のように、半導体基板上に直接または間接的に形成された下層配線層と、この下層配線層上に層間絶縁層を介して形成された上層配線層とが、前記層間絶縁層を貫通するように形成されたビア配線によって接続されている構造である。この配線構造を複数化、多層化することによって、半導体集積回路の多層配線構造が形成される。

このような多層配線構造をエレクトロマイグレーション耐性に優れる銅を用いて実現するための方法として、デュアルダマシンプロセスが知られている。このデュアルダマシンプロ

セスでは、基板上の低誘電体層に形成された第1のエッチング空間と該第1のエッチング空間に連通するとともに該第1のエッチング空間と形状および寸法の異なる第2のエッチング空間とから少なくとも構成されるデュアルダマシン構造を形成する。このデュアルダマシン構造に導体材料を埋め込むことによって前述の配線構造が実現する。

かかるデュアルダマシンプロセスの基本的工程を図1 A～1 Dおよび図2 E～2 Hを参照して説明する。

まず、図1 Aに示すように、基板1上に層間絶縁層2を形成する。この層間絶縁層2を構成する材料は、 SiO_2 、カーボンドープドオキサイド (SiON)、SOG (spin on glass) 等が用いられる。この層間絶縁層2の上にレジスト膜3を形成し、パターン化する。このパターン化したレジスト膜3をマスクとして層間絶縁層2を選択的にエッチングし、続いてレジスト層3を除去することによって、図1 Bに示すように、配線溝 (トレンチ) 4を形成する。次に、前述のように配線溝4を形成した層間絶縁層2の表面に、バリアメタル5を堆積させることによって、配線溝4の内面に、この配線溝4内に埋め込むことになる銅と層間絶縁層2との接着性を向上させると同時に銅の層間絶縁層2中への拡散を防止するためのバリアメタル膜を、形成する。その後、図1 Cに示すように、配線溝4内に銅を電解メッキなどを用いて埋め込み、下層配線層6を形成する。

次に、この時点で層間絶縁層2の表面に付着している銅と残存バリアメタル5とを化学的研磨 (CMP) により除去し、層間絶縁層2の表面を平坦化した後、その上に、順次、第1の低誘電体層7、第1のエッチングストップ膜8、第2の低誘電体層9、および第2のエッチングストップ膜10を積層する。次いで、前記第2のエッチングストップ膜10の上に、ビアホール形成用のパターンを有するレジストマスク11を形成する。次に、図1 Dに示すように、前記レジストマスク11を用いてエッチングを行って、第2のエッチングストップ膜10、第2の低誘電体層9、第1のエッチングストップ層8、および第1の低誘電体層7を貫通し、下層配線層6の表面に至るビアホール12を形成する。続いて、図2 Eに示すように、前記ビアホール12にホトレジスト材料などの埋込材13を充填する。この埋込材13をエッチバックして、図2 Fに示すように、所定厚みだけビアホール12の底部に残し、さらに、前記第2のエッチングストップ膜10の上に、トレンチ形成用のパターンを有する

レジストマスク 14 を形成する。このレジストマスク 14 を用いて、図 2 G に示すように、第 2 のエッチングストップ膜 10 と第 2 の低誘電体層 9 とをエッチングしてトレンチ 15 を形成するとともに、ビアホール 12 の底部に残存している埋込材 13 を除去する。この後、前記ビアホール 12 とトレンチ 15 とに銅を埋め込んで、図 2 H に示すように、ビア配線 16 と上層配線層 17 とを形成する。これにより、下層配線層 6 と上層配線層 17 とがビア配線 16 によって電氣的に接続された多層配線構造が実現される。

前記プロセスによって得られた多層配線構造において、トレンチが第 1 エッチング空間または第 2 エッチング空間に対応し、ビアホールが第 2 エッチング空間または第 1 エッチング空間に対応する。したがって、前記図 1 に示すプロセスでは、トレンチ 15 とこのトレンチ 15 の下に連通するビアホール 12 とがデュアルダマシン構造を構成している。

ところで、上記デュアルダマシン構造形成方法において、埋込材が用いられているが、この埋込材の役割は、次のような点にある。すなわち、ビアホールを形成した後に、エッチングにてトレンチを形成する際、ビアホールの底部に基板が露出していると、基板表面に存在する下層配線層が、トレンチを形成するためのエッチングガスによって損傷し、配線不良等を引き起こすことになる。そこで、ビアホールに埋込材を充填して、トレンチ形成工程中の下層配線層を保護する。

この埋込材としては、従来、ホトレジスト組成物が用いられているが、ホトレジスト組成物をビアホールに充填した場合、気泡が発生して埋め込みが十分に行われないことがあるため、新たな埋込材として、熱架橋性化合物を有機溶剤に溶かした溶液を用いることが提案されている（特開 2002-033257 号公報）。

しかしながら、この有機膜を埋込材として用いる構成では、埋込材の役割を完了した後のビアホール内に残存する埋込材の除去が容易でなく、酸素プラズマアッシングによる除去処理が必要であるという問題点がある。そして、この場合、アッシングガス（主に酸素系ガス）が低誘電体層にダメージを与えるおそれがある。そのダメージとしては、低誘電体層の $\text{Si}-\text{R}$ 結合が $\text{Si}-\text{OH}$ 結合に変化する、あるいは誘電率（ k ）が増大するということが挙げられる。

ところで、配線層を形成するときにホトレジストが用いられ、そのパターンニングに露光が

行われるが、その露光光がレジストの下層表面で反射されると、その反射光がレジストの非露光部に入射してレジストのパターン解像性を低下させてしまう問題点が知られている。この反射防止を目的とした下層膜をレジスト層の下に設ける技術が知られているが、この下層膜は、露光光の吸収特性が高い樹脂組成物から構成されており、上層レジストのパターニング光を吸収してレジスト下層の表面に到達するのを防止することにより、露光光の反射光が生じないようにする役割を果たす。この下層反射防止膜を形成する材料を前記デュアルダマシン構造形成用の埋め込み材料に転用することも可能であると考えられる。もし、この反射防止膜が O_2 プラズマアッシングを用いずに除去できるのであれば、前述のデュアルダマシン構造形成方法における問題点を解決することができることになる。

前記反射防止膜の材料としては、従来、様々なものが提案されている。例えば、イミノスルホネート基を有する重合体と溶剤を含有する樹脂組成物が提案されている（特開平10-319601号公報）。

また、スルホン酸エステルを含む特定の置換基を有するヒドロキシスチレン単位を有するポリマーを含有してなる光吸収性ポリマーが開発され（特表2000-512336号公報）、この光吸収性ポリマーと溶剤とを含有してなる反射防止膜形成材料が提案されている（特表2000-512402号公報）。

前記特開平10-319601号公報に開示の反射防止膜材料は、樹脂成分として、イミノスルホネート基を有する重合体が用いられており、この樹脂成分は、ホトレジスト用の剥離液に不溶である。したがって、この特開平10-319601号公報に開示の技術では、上層のホトレジストパターンを剥離液にて除去した後、残った下層膜を O_2 プラズマアッシングを施して除去している。

また、前記特表2000-512336号公報および特表2000-512402号公報に開示の樹脂成分もまた、ホトレジスト用剥離液に対して不溶であり、やはり、ホトレジストパターンを剥離液にて除去した後に、残った下層膜を O_2 プラズマアッシングにより除去している。

したがって、従来の反射防止膜をデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料に転用しても、埋込材の除去に伴う問題点の解決を図ることはできない。

これに対して、デュアルダマシン構造形成用埋め込み材料としてスピノングラス材料を用いることが考えられる。埋込材にスピノングラス材料を用いることは、例えば、米国特許第6329118号公報に開示されている。このスピノングラス材料は、剥離液により除去可能であるため、残留埋込材の除去に O_2 プラズマアッシングを用いずに済み、低誘電体層が劣化されるという問題を回避することができる。

しかしながら、配線層を支持する層間絶縁層に低誘電体層を用いる場合にしばしば発生するポイズニング (poisoning) と呼称される現象が、デュアルダマシン構造の形成工程において、最近、問題になっており、この問題は、埋込材に前記スピノングラス材料を用いた場合でも、さらに先の O_2 プラズマアッシングにより除去するタイプの埋め込み材料を用いた場合でも、同様に発生しており、その解決が求められている。

前述のポイズニングは、図2Gに示した配線形成プロセスの工程において得られる第2のエッチング空間15の形状に大幅な不良を生じさせる。図3に、エッチング空間が正常な場合と空間形状に不良が生じた場合の模式図を示した。図3Aはポイズニング現象が生じずにトレンチ (第2エッチング空間) 15が正常に形成できた場合の要部の拡大した平面図であり、(b)はポイズニング現象が発生してトレンチ (第2エッチング空間) 15の形状が不良になった場合の要部の拡大した平面図である。また、図3において、図1および2に示した要素と同一構成要素には同一符号を付して説明を簡略化した。さらに、図3Bは図3Aに比べて倍率を幾分大きくして描いてある。図に見るように、ポイズニング現象が生じたときには、低誘電体層9から発生する塩基性物質によって埋込材およびホトレジスト層が劣化されて、レジストパターンがビアホール (第1エッチング空間) 12に被さるように形成されてしまい、トレンチ15の形状に大きな乱れが生じている。

前述のようなポイズニング現象は、層間絶縁層に低誘電体層を用いた場合に生じやすく、しかも、前記従来のデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料では、抑止することができない。したがって、低誘電体層を用いたデュアルダマシン構造形成プロセスにおいて、エッチング空間への入り込み特性や、使用後の除去容易性を維持しつつ、ポイズニング現象を抑止することのできる埋込材の開発が望まれているのが、現状である。

発明の開示 (SUMMARY OF THE INVENTION)

本発明は、前記従来の問題点に鑑みてなされたもので、本発明の第1の課題は、露光光吸収性が高く、ホトレジスト現像工程において通常用いられる2.38wt% TMAH現像液に対する耐性に優れ、使用後の除去をホトレジスト剥離液にて行うことができ、基板のリワーク処理も容易とする下層膜材料を提供することにある。

また、本発明の第2の課題は、ホトレジスト現像液に対する耐性に優れ、使用後の除去をホトレジスト剥離液にて行うことができ、基板のリワーク処理も容易とするシリコン含有2層レジストプロセス用下層膜材料を提供することにある。

さらに、本発明の第3の課題は、ホトレジスト現像液に対する耐性に優れ、パターニング特性も良く、また、アルカリ性化合物に耐性があり、ポイズニングによるレジストパターンへの悪影響を抑止することができ、さらに、使用後の除去をホトレジスト剥離液にて行うことができ、基板のリワーク処理も容易とする多層レジスト下層膜材料を提供することにある。

さらにまた、本発明の第4の課題は、エッチング空間への入り込み特性や、使用後の除去容易性を維持しつつ、ポイズニング現象を抑止することのできるデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料を提供することにある。

本発明は、さらに、前記下層膜材料および埋め込み材料を用いた配線形成方法をも提供することを課題とするものである。

本発明者らは、前記課題を解決するために、鋭意、実験検討を重ねたところ、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくともも有する樹脂を樹脂成分として含有させて下層膜材料を構成すれば、良好な作用および効果が得られることを知るに至った。

また、本発明者らは、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくともも有する樹脂を樹脂成分として含有させて埋め込み材料を構成すれば、エッチング空間への入り込み特性や、使用後の除去容易性を維持しつつ、ポイズニング現象を抑止できることを知るに至った。

すなわち、前述のような下層膜材料を用いて形成した下層膜は露光後のホトレジスト層を現像するための2.38wt%のTMAH現像液に対する耐性が高く、さらに所定のエネルギー

ギーを印加することにより形成された下層膜の樹脂成分の末端基の一部はスルホン基化され、水溶性アミンや第4級アンモニウム水酸化物に相溶性を持つことになる。これら水溶性アミンや第4級アンモニウム水酸化物を含有する溶液は、ホットレジスト剥離液に用いることができるので、この下層膜は、ホットレジスト剥離処理によって、また、シリコン含有上層ホットレジストの剥離処理によって、同時に剥離することができる。

また、前述のような下層膜材料を用いて、所定のエネルギーを印加して下層膜を形成すれば、形成された下層膜の成分樹脂の末端基はスルホン酸基化されており、このスルホン酸基が末端基になることによって、下層膜は、水溶性アミンや第4級アンモニウム水酸化物に相溶性を持つことになる。これら水溶性アミンや第4級アンモニウム水酸化物を含有する溶液は、レジストの剥離液に用いることができるので、この下層膜は、レジスト剥離液によって、低誘電体層を侵襲することなく、容易に剥離することができる。そして、この下層膜は、ポイゾニング現象によるレジストパターンのパターン劣化を抑止することができる。

このように、本発明者らは、「所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂を樹脂成分として含有させた下層膜材料」から形成した下層膜は、ホットレジスト現像工程に通常用いられる2.38wt% TMAH現像液に耐性が高いので、レジスト現像時に劣化することもなく、さらに、ホットレジスト剥離液にて容易に除去できるので、工程を簡略化できるばかりでなく、除去処理によって基板の誘電体層を劣化することもないことを、知見するに至った。

すなわち、本発明に係るリソグラフィー用下層膜形成材料（以下、本発明の第1の下層膜形成材料と記す）は、半導体基板上に配線形成パターンニング用のホットレジストを形成する前に前記基板上に設ける下層膜を形成するための材料であって、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と溶媒とを含有していることを特徴とする。

また、この下層膜形成材料を用いた配線形成方法（以下、本発明の第1の配線形成方法と記す）は、基板上に、前記リソグラフィー用下層膜形成材料を用いて、下層膜を形成する下層膜形成工程と、前記下層膜上にホットレジスト層を形成し、このホットレジスト層に露光および現像処理を施して、所定のホットレジストパターンを形成するホットレジストパターン形成工

程と、前記ホトレジストパターンに覆われていない前記下層膜の露出部分をドライエッチングにより除去する下層膜パターン化工程と、前記ホトレジストパターンとパターン化下層膜とをマスクとして、前記基板をエッチングして所定の配線パターンを形成する配線パターン形成工程と、前記配線パターン形成後の基板上に残留する前記下層膜およびホトレジストパターンをホトレジスト剥離液により同時に除去する下層膜除去工程と、を含むことを特徴とする。

この第1の下層膜形成材料および第1の配線形成方法における特徴構成によって、以下の効果を得ることができる。

(1) 本発明の下層膜形成用材料は、ホトレジスト現像液に対して不溶である。そのため、現像液による除去が可能な下層膜において避けがたく生じる除去部分側壁のサイドエッチングや裾引きに起因する寸法制御性の劣化は、問題とならない。

(2) ホトレジスト剥離液により除去可能であるため、誘電率(k)が3.0以下の低誘電体材料のようなO₂アッシングプラズマ耐性が低い材料を積層した半導体基板におけるリソグラフィプロセスに用いる下層膜材料として、好適である。

(3) さらに、リソグラフィの不良により基板を再生する必要が生じた場合、基板にダメージを与えることの少ないウェット処理により下層膜を容易に除去できるので、基板再生のリワーク処理を確実かつ容易に行うことができる。

また、本発明に係るシリコン含有2層レジストプロセス用下層膜形成材料（以下、本発明の第2の下層膜形成材料と記す）は、基板上に配線層を高い精度で形成するためのシリコン含有2層レジストを構成する下層膜の形成材料であって、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と溶媒とを含有していることを特徴とする。

この下層膜形成材料を用いた配線形成方法（以下、本発明の第2の配線形成方法と記す）は、基板上に、前記シリコン含有2層レジストプロセス用下層膜形成材料を用いて、レジスト下層膜を形成する下層膜形成工程と、前記下層膜上にシリコン含有ホトレジスト材料を用いてレジスト上層膜を形成し、このレジスト上層膜に露光および現像処理を施して、所定のレジストパターンを形成する上層レジストパターン形成工程と、前記上層レジストパターン

に覆われていない前記下層膜の露出部分をドライエッチングにより除去する下層レジストパターン形成工程と、前記上層レジストパターンと下層レジストパターンとをマスクとして、前記基板をエッチングして所定の配線パターンを形成する配線パターン形成工程と、前記配線パターン形成後の基板上に残留する前記下層レジストパターンおよび上層レジストパターンをレジスト剥離液により同時に除去するレジストパターン除去工程と、を含むことを特徴とする。

この第2の下層膜形成材料および第2の配線形成方法の特徴構成によって、以下の効果を得ることができる。

(1) 本発明の下層膜は、ホットレジスト剥離液により除去可能であるため、誘電率(k)が3.0以下の低誘電体材料のようなO₂アッシングプラズマ耐性が低い材料を積層した半導体基板におけるリソグラフィプロセスに用いる下層膜材料として、好適である。

(2) さらには、リソグラフィーの不良により基板を再生する必要性が生じた場合、基板にダメージを与えることの少ないウェット処理により下層膜を容易に除去できるので、基板再生のリワーク処理を確実かつ容易に行うことができる。その結果、O₂プラズマアッシングを用いた場合に生じるような、シリコン含有レジストの変質による難溶化、下層膜の難溶化等により基板再生処理が困難になる事態を、回避することができる。

さらに、前述のように、本発明者らは、「所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂を樹脂成分として含有させた下層膜材料」から形成した多層レジスト用下層膜は、ホットレジスト現像工程において通常用いられる2.38wt% TMAH現像液に耐性が高いので、上層レジスト膜の現像時に劣化することもなく、さらに、ホットレジスト剥離液にて容易に除去できるので、工程を簡略化できるばかりでなく、除去処理によって基板の誘電体層を劣化することもないことを、知見するに至った。また、ポイズニング現象によるレジストパターン不良を防止し得ることも、知見することができた。

すなわち、本発明にかかる多層レジストプロセス用下層膜形成材料（以下、本発明の第3の下層膜形成材料と記す）は、基板上に配線層を高い精度で形成するための最終パターンとなる下層膜と中間層膜とホットレジスト上層膜とを少なくとも有してなるリソグラフィー用多

層レジストを構成する前記下層膜の形成材料であって、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と溶媒とを含有していることを特徴とする。

この下層膜形成材料を用いた配線形成方法（以下、本発明の第3の配線形成方法と記す）は、基板上に、前記多層レジストプロセス用下層膜形成材料を用いて、下層膜を形成する下層膜形成工程と、前記下層膜上にシリコン酸化膜材料を用いて中間層膜を形成する中間層膜形成工程と、前記中間層膜上にホトレジスト上層膜を形成し、このホトレジスト上層膜に露光および現像処理を施して、所定のレジストパターンを形成する上層レジストパターン形成工程と、前記上層レジストパターンに覆われていない前記中間層膜の露出部分をドライエッチングにより除去する中間層パターン形成工程と、前記中間層レジストパターンをマスクとして該マスクに覆われていない前記下層膜の露出部分をドライエッチングにより除去する下層パターン形成工程と、前記下層パターンをマスクとして、前記基板上の層間絶縁層をエッチングして所定の配線パターンを形成する配線パターン形成工程と、前記配線パターン形成後の基板上に残留する前記下層パターンをレジスト剥離液により除去する下層パターン除去工程と、を含むことを特徴とする。

この第3の下層膜形成材料および第3の配線形成方法の特徴構成によれば、以下の効果を得ることができる。

(1) 本発明の下層膜は、ホトレジスト剥離液により除去可能であるため、誘電率（ k ）が3.0以下の低誘電体材料のような O_2 アッシングプラズマ耐性が低い材料を積層した半導体基板におけるリソグラフィプロセスに用いる下層膜材料として、好適である。

(2) また、リソグラフィの不良により基板を回収する必要がある場合、基板にダメージを与えることの少ないウェット処理により下層膜を容易に除去できるので、基板回収のリワーク処理を確実かつ容易に行うことができる。その結果、 O_2 プラズマアッシングを用いた場合に生じるような、シリコン含有レジストの変質による難溶化、下層膜の難溶化等により基板再生処理が困難になる事態を、回避することができる。

(3) さらに、多層レジストの下層膜と、デュアルダマシンプロセスにおける埋込材とを兼用させれば、低誘電体層にデュアルダマシン構造を形成する場合に発生しやすいポイズニ

ング現象によるレジストパターンの劣化を防止ないしは抑止することができる。

さらに、本発明者等は、従来の埋め込み材料の問題点を解決するために、本発明者らは、鋭意、実験検討を重ねたところ、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂を樹脂成分として含有させて埋め込み材料を構成すれば、エッチング空間への入り込み特性や、使用後の除去容易性を維持しつつ、ポイズニング現象を抑止できることを知るに至った。

すなわち、前述のような埋め込み材料を用いて形成した下層膜は露光後のホトレジスト層を現像するための2.38wt%のTMAH現像液に対する耐性が高く、さらに所定のエネルギーを印加することにより形成された下層膜の樹脂成分の末端基の一部はスルホン基化され、水溶性アミンや第4級アンモニウム水酸化物に相溶性を持つことになる。これら水溶性アミンや第4級アンモニウム水酸化物を含有する溶液を剥離液として使用して、第2エッチング空間形成後の第1エッチング空間内の埋込材を剥離することができる。

このように、本発明者らは、「所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂を樹脂成分として含有させた埋め込み材料」から形成した埋込材は、ホトレジスト現像工程に通常用いられる2.38wt% TMAH現像液に耐性が高いので、レジスト現像時に劣化することもなく、さらに、ホトレジスト剥離液にて容易に除去できるので、工程を簡略化できるばかりでなく、除去処理によって基板の誘電体層を劣化することもなく、また、低誘電体層から発生するアルカリ成分によるパターン劣化を抑止し、高いポイズニング防止特性を発揮し得ることを、知見するに至った。

すなわち、本発明に係るデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料（以下、本発明の埋め込み材料と記す）は、基板上の低誘電体層に形成された第1のエッチング空間と該第1のエッチング空間に連通するとともに該第1のエッチング空間と形状および寸法の異なる第2のエッチング空間とから少なくとも構成されるデュアルダマシン構造を形成するためのエッチング空間埋め込み材料であって、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と溶媒とを含有していることを特徴とする。

この埋め込み材料を用いたデュアルダマシン構造形成方法（以下、本発明の第４の配線形成方法と記す）は、金属層を有する基板上に少なくとも低誘電体層からなる層間絶縁層を積層する層間絶縁層形成工程と、前記層間絶縁層上にホトレジスト層を形成し、パターン露光の後、現像処理してホトレジストパターンを形成し、このホトレジストパターンをマスクとしてエッチングを行って前記層間絶縁層に第１エッチング空間を形成する第１エッチング空間形成工程と、前記層間絶縁層上に、前記本発明の埋め込み材料を塗布することによって、埋込材層を形成するとともに、前記第１エッチング空間に埋込材を充填する埋め込み工程と、前記埋込材層上にホトレジスト層を形成し、このホトレジスト層にパターン光を照射し、アルカリ現像液により現像して、ホトレジストパターンを形成するホトレジストパターン形成工程と、前記ホトレジストパターンをマスクとしてエッチングを行って、前記第１エッチング空間の上部の前記層間絶縁層を所定のパターンに除去して前記第１エッチング空間と連通する第２エッチング空間を形成する第２エッチング空間形成工程と、前記第２エッチング空間に残留している埋込材を剥離液によって除去する埋込材除去工程と、を有することを特徴とする。

なお、前記構成において、第１エッチング空間とは、トレンチもしくはビアホールを意味し、第２エッチング空間とは、ビアホールもしくはトレンチを意味している。

本発明の埋め込み材料および第４の配線形成方法における特徴構成によれば、以下の効果を得ることができる。

(１) 本発明に用いる埋め込み材料は、ホトレジストのパターニング工程にて低誘電体層から発生するガス状または／および液状のアルカリ成分に高い耐性を持つので、前記アルカリ成分によってホトレジストパターンに不良が生じるというポイズニング現象を抑止することができ、それによって、デュアルダマシン構造のエッチング空間を優れた寸法安定性をもってパターニングすることが可能となる。

(２) ホトレジスト剥離液により除去可能であるため、誘電率（ k ）が３．０以下の低誘電体材料のような O_2 アッシングプラズマ耐性が低い材料を積層した半導体基板におけるデュアルダマシンのリソグラフィプロセスに用いるエッチング空間埋め込み材料として好適に用いることができ、それによって、低誘電体層の低誘電率を配線層を形成した後に至るまで

適正值に維持することができる。

以上述べたことと、本発明のその他の目的、特徴、利点を、図面を用いて以下の発明の詳細な説明から明らかにする。

図面の簡単な説明 (BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS)

図 1 は、従来の埋め込み材料を用いたデュアルダマシンプロセスによる配線形成方法を説明するためのもので、1 A～1 Dはリソグラフィーを用いた配線構造形成の工程図である。

図 2 は、図 1 に続く後半の配線形成方法を説明するためのもので、2 E～2 Hは図 1 の D に続くリソグラフィーを用いた配線構造形成の工程図である。

図 3 は、低誘電体層にデュアルダマシン構造を形成する場合に発生するポイズニング現象を説明するためのもので、3 Aはポイズニング現象が生じずに正常なパターニングが行われたエッチング空間パターンの要部の平面図であり、3 Bはポイズニング現象が生じてパターニング不良を起こしたエッチング空間パターンの要部の平面図である。

図 4 は、本発明の第 1 の下層膜形成材料を用いた第 1 の配線形成方法を説明するためのもので、4 A～4 Eはリソグラフィーを用いた配線構造形成の工程図である。

図 5 は、本発明のシリコン含有 2 層レジストプロセス用下層膜形成材料（第 2 の下層膜材料）を用いた第 2 の配線形成方法を説明するためのもので、5 A～5 Eはリソグラフィーを用いた配線構造形成の工程図である。

図 6 は、本発明の多層レジストプロセス用下層膜形成材料（第 3 の下層膜材料）を用いた第 3 の配線形成方法を説明するためのもので、6 A～6 Dはリソグラフィーを用いた配線形成の前半の工程図である。

図 7 は、本発明の多層レジストプロセス用下層膜形成材料（第 3 の下層膜材料）を用いた第 3 の配線形成方法を説明するためのもので、7 E～7 Fは、図 6 Dに続く、リソグラフィーを用いた配線形成の後半の工程図である。

図 8 は、本発明の埋め込み材料を用いたデュアルダマシンプロセスによる配線形成方法（第 4 の配線形成方法）を説明するためのもので、8 A～8 Dはリソグラフィーを用いた配線構造形成の工程図である。

図9は、図8に続く後半の配線形成方法を説明するためのもので、9E～9Iは図8のDに続くリソグラフィーを用いた配線構造形成の工程図である。

図10は、本発明の多層レジストプロセス用下層膜形成材料（第3の下層膜材料）を用いた第3の配線形成方法をデュアルダマシン構造形成に適用した実施例を説明するためのもので、10A～10Eはデュアルダマシン構造が形成されるまでの工程図である。

発明の詳細な説明 (DETAILED DESCRIPTIONS)

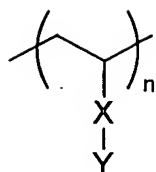
本発明の第1の下層膜形成材料（リソグラフィー用下層膜形成材料）は、前述のように、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と、溶媒とを含有していることを特徴とするものである。

また、本発明の第2の下層膜形成材料（シリコン含有2層レジストプロセス用下層膜形成材料）は、前述のように、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と、溶媒とを含有していることを特徴とするものである。

さらに、本発明の第3の下層膜形成材料（多層レジストプロセス用下層膜形成材料）は、前述のように、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と、溶媒とを含有していることを特徴とするものである。

さらにまた、本発明の埋め込み材料（デュアルダマシン構造形成用埋め込み材料）は、前述のように、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と、溶媒とを含有していることを特徴とするものである。

前記本発明の第1、第2、および第3の下層膜形成材料、埋め込み材料において、前記樹脂成分は、少なくとも下記一般式（1）



... (1)

(式中、nは1以上の整数を表し、Xは炭素原子数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖であり、Yは所定のエネルギーの印加を受けてスルホン酸残基を生じる置換基である。)

で表される繰り返し単位を有することを特徴とする。

前記スルホン酸残基を生じさせるために印加される所定のエネルギーとしては、例えば、80℃以上の加熱処理等でスルホン酸残基を生じさせることができる。このような所定のエネルギーの印加は剥離処理における加熱とアルカリの協奏作用によりさらに促進される。

前記一般式(1)の置換基Yとしては、 $-\text{SO}_3\text{R}_1$ もしくは $-\text{SO}_3^-\text{R}_2^+$ (式中、 R_1 および R_2 は1価の有機基)が好ましい。

前記有機基 R_1 としては、炭素原子数1～10のアルキル基、あるいはヒドロキシアルキル基のなかから選ばれる1種が好ましい。

また、前記有機基 R_2 としては、アルカノールアミン、およびアルキルアミンの中から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

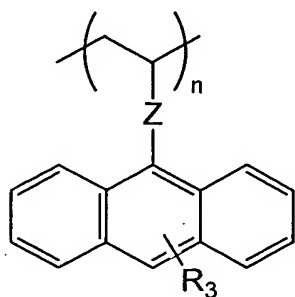
さらに、前記所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分として、前述のいずれかの樹脂成分と、アクリル酸またはメタアクリル酸あるいはそれらの誘導体との共重合体あるいは混合樹脂を用いてもよい。

樹脂成分として、前記共重合体あるいは混合樹脂を用いる場合、その重合比あるいは混合比は、2.38wt% TMAH現像液に対する耐性があり、レジスト剥離液にて除去できるという効果を維持できる範囲にあれば、特に限定されない。

さらにまた、前記所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸

残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分として、

前述のいずれかの樹脂成分とアクリル酸またはメタアクリル酸あるいはそれらの誘導体との共重合体あるいは混合樹脂に対して、下記一般式（２）



... (2)

（式中、 n は１以上の整数を表し、 R_3 は水素原子、フッ素原子、水酸基、カルボキシル基、炭素原子数１～５のヒドロキシアルキル基、炭素原子数１～５のアルコキシアルキル基の中から選ばれる少なくとも１種であり、 Z は炭素原子数１～１０の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖である。）

で表される繰り返し単位を共重合させた共重合体もしくは前記一般式（２）で表される繰り返し単位を有する樹脂化合物を混合させた混合樹脂からなる樹脂成分を用いてもよい。

前記一般式（２）の誘導体を用いて共重合体を調製し、その共重合体を樹脂成分として下層膜材料を構成すれば、樹脂成分のユニットにアントラセンが含まれることになり、このアントラセンは、特にKrFエキシマレーザを用いたリソグラフィーにおいて吸収特性が高く、好ましい。

本発明の下層膜形成材料に用いる溶媒としては、従来の下層膜形成材料に用いられるものであれば、特に制限することなく用いることができる。

具体的には、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、２－ヘプタノン、１，１，１－トリメチルアセトン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ

エチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環状エーテル類；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類； β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；等を挙げることができる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

また、本発明に係る下層膜形成材料には、架橋剤が含まれていてもよく、そのような架橋剤は、本発明に用いる樹脂成分を架橋させることができれば特に限定するものではないが、アミノ基および／またはイミノ基を有する含窒素化合物であって、この含窒素化合物中に存在する全てのアミノ基および／またはイミノ基において、少なくとも2つの水素原子がヒドロキシアシル基および／またはアルコキシアシル基で置換された含窒素化合物が好ましい。

前記置換基の数は、含窒素化合物中、2以上、実質的には6以下とされる。

具体的には、例えば、メラミン系化合物、尿素系化合物、グアナミン系化合物、アセトグアナミン系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物、スクジニルア

ミド系化合物、エチレン尿素系化合物等において、アミノ基および／またはイミノ基の2つ以上の水素原子が、メチロール基またはアルコキシメチル基あるいはその両方で置換された化合物等を挙げることができる。

これらの含窒素化合物は、例えば、上記メラミン系化合物、尿素系化合物、グアナミン系化合物、アセトグアナミン系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物、スクシニルアミド系化合物、エチレン尿素系化合物等を、沸騰水中においてホルマリンと反応させてメチロール化することにより、あるいはこれにさらに低級アルコール、具体的にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等と反応させてアルコキシ化することにより、得ることができる。

また、前記架橋剤として、前記ヒドロキシアルキル基および／またはアルコキシアルキル基と、モノヒドロキシモノカルボン酸との縮合反応物を用いれば、レジストパターン下部の形状改善（フットイングの防止）効果が得られるので、好ましい。

前記モノヒドロキシモノカルボン酸としては、水酸基とカルボキシル基が、同一の炭素原子、または隣接する二つの炭素原子のそれぞれに結合しているものが、フットイング防止の点から好ましい。

また、モノヒドロキシモノカルボン酸との縮合反応物を用いる場合は、縮合前の架橋剤1モルに対して、0.01～6モル、好ましくは0.1～5モルの割合で、モノヒドロキシカルボン酸を縮合反応して得られる反応物を用いることが、フットイング防止効果を得る点から好ましい。この縮合反応は慣用の方法によって行うことができる。

なお、本発明の第1、第2、および第3の下層膜形成材料、埋め込み材料において、前記架橋剤は、1種で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

さらに、本発明に係る第1の下層膜形成材料および埋め込み材料には、高吸光性成分、酸性化合物、界面活性剤を、必要に応じて、添加可能である。また、本発明に係る第2および第3の下層膜形成材料には、高吸光性成分、酸性化合物、界面活性剤を、必要に応じて、添加可能である。

前記高吸光性成分の添加効果は、露光光の吸収特性がさらに向上する点にある。この高吸光性成分としては、ホトレジスト層に照射される露光光に対して高い吸収特性を有し、露光

光の基板からの反射によって生じる定在波や基板表面の段差による乱反射を防止できるものであればよく、特に制限はない。このようなものとして、例えば、サリシレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、アゾ系化合物、ポリエン系化合物、アントラキノ系化合物、スルホン系化合物（好ましくは、ビスフェニルスルホン系化合物）、スルホキシド系化合物（ビスフェニルスルホキシド系化合物）、アントラセン系化合物等、いずれも使用することができる。これらの1種を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

なかでも、水酸基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、およびカルボキシル基の中から選ばれる少なくとも1つの置換基を有する、アントラセン系化合物、ビスフェニルスルホン系化合物、ビスフェニルスルホキシド系化合物およびベンゾフェノン系化合物は、吸収特性が高いので、これらの中から選ばれる少なくとも1種を用いることが、好ましい。これらの中で特に好ましいのは、例えば、アントラセン系化合物またはビスフェニルスルホン系化合物である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記酸性化合物の添加効果は、フットイングの防止特性が向上する点にある。このような酸性化合物としては、硫黄含有酸残基を持つ無機酸、有機酸またはそれらのエステル等や、活性光線により酸を発生する化合物（酸発生剤、例えばオニウム塩）等を挙げることができる。この酸性化合物を配合する場合の配合量は、本発明の第1の下層膜形成材料および埋め込み材料では、全固形分100質量部に対して30質量部、好ましくは20質量部を上限として配合し、本発明の第2及び第3の下層膜形成材料では、全固形分100質量部に対して0.01～30質量部、好ましくは0.1～20質量部である。あまり少ないと添加効果が得られないが、前記上限値を超えるとレジストパターンの下部にくい込みを生じるおそれがあるのである。

前記界面活性剤の添加効果は、下層膜材料の塗布性の向上であり、埋め込み材料では、その塗布性の向上およびエッチング空間への入り込みの向上である。このような界面活性剤としては、例えば、サーフロンSC-103、SR-100（以上、旭硝子株式会社製）、EF-351（東北肥料株式会社製）、フロラードFc-431、フロラードFc-135、フロラードFc-98、フロラードFc-430、フロラードFc-176（以上、住友3

M株式会社製)、メガファックR-08(大日本インキ株式会社製)等のフッ素系界面活性剤、を挙げることができる。

この界面活性剤の添加量は、好ましくは、下層膜材料中の全固形分の200ppm未満の範囲で設定する。

次に、本発明の第1の配線形成方法を、図4を参照しつつ再度説明する。本発明の第1の配線形成方法では、まず、シリコンウェハなどの基板101a上に誘電体層101bが積層されてなる半導体基板101上に、前記本発明のリソグラフィー用下層膜形成材料を用いて、下層膜102を形成する(下層膜形成工程(a))。

次に、前記下層膜2上にホトレジスト層103を形成し、このホトレジスト層103に露光および現像処理を施して、所定のホトレジストパターン4を形成する(ホトレジストパターン形成工程(b))。

前記ホトレジストパターン104に覆われていない前記下層膜102の露出部分をドライエッチングにより除去する(下層膜パターン化工程(c))。

前記ホトレジストパターン104とパターン化下層膜102とをマスクとして、前記基板101の誘電体層101bをエッチングして所定の配線パターン105を形成する(配線パターン形成工程(d))。

前記配線パターン105の形成後の基板1上に残留する前記下層膜102およびホトレジストパターン104をホトレジスト剥離液により同時に除去する(下層膜除去工程(e))。

本発明の配線形成方法は、これら工程(a)～(e)を含むことを特徴とするものである。なお、前記配線パターン105には、例えば、導体材料が埋め込まれることによって、配線層が形成される。また、この方法の説明では、もっとも簡単な配線構造を想定したが、多層の配線層からなり、各上下の配線層がビア配線により電氣的に接続されている構造の多層配線構造にももちろん適用できる。本願発明方法の構成は、必要最小限の工程を示したものである。さらに、この方法は、いわゆるダマシンプロセスを想定したものであるが、多層構造を得る場合には、必然的にデュアルダマシンプロセスが採用されることになる。このデュアルダマシンプロセスは、トレンチと呼称される配線溝とビアホールとを連続して形成することが特徴であり、形成順序は、トレンチを先に形成し、続いてビアホールを形成する場合と、

逆にビアホールを先に形成し、続いてトレンチを形成する場合とがある。本発明は、そのどちらにも適用可能である。

次に、本発明の第2の配線形成方法を、図5を参照しつつ再度説明する。本発明の第2の配線形成方法では、まず、

シリコンウェハなどの基板201a上に少なくとも誘電体層201bが積層されてなる半導体基板201上に、前記本発明のシリコン含有202層レジストプロセス用下層膜形成材料を用いて、レジスト下層膜202を形成する（下層膜形成工程（a））。

次に、前記下層膜202上にシリコン含有ホトレジスト材料からなるレジスト上層膜203を形成し、このレジスト上層膜203に露光および現像処理を施して、所定のホトレジストパターン4を形成する（上層レジストパターン形成工程（b））。

前記上層レジストパターン204に覆われていない前記下層膜202の露出部分をドライエッチングにより除去して、下層レジストパターン205を形成する（下層レジストパターン形成工程（c））。

前記上層レジストパターン204と下層レジストパターン205とをマスクとして、前記基板201の誘電体層201bをエッチングして所定の配線パターン206を形成する（配線パターン形成工程（d））。

前記配線パターン206の形成後の基板201上に残留する前記下層レジストパターン205および上層レジストパターン204をホトレジスト剥離液により同時に除去する（レジストパターン除去工程（e））。

本発明の配線形成方法は、これら工程（a）～（e）を含むことを特徴とするものである。なお、前記配線パターン206には、例えば、導体材料が埋め込まれることによって、配線層が形成される。また、この方法の説明では、もっとも簡単な配線構造を想定したが、多層の配線層からなり、各上下の配線層がビア配線により電氣的に接続されている構造の多層配線構造にももちろん適用できる。本願発明方法の構成は、必要最小限の工程を示したものである。さらに、この方法は、いわゆるダマシンプロセスを想定したものであるが、多層構造を得る場合には、必然的にデュアルダマシンプロセスが採用されることになる。このデュアルダマシンプロセスは、トレンチと呼称される配線溝とビアホールとを連続して形成するこ

とが特徴であり、形成順序は、トレンチを先に形成し、続いてビアホールを形成する場合と、逆にビアホールを先に形成し、続いてトレンチを形成する場合とがある。本発明は、そのどちらにも適用可能である。

次に、本発明の第3の配線形成方法を、図6A～6Dおよび図7E～7Hを参照しつつ、さらに詳しく説明する。本発明の第3の配線形成方法では、まず、

図6Aに示すように、シリコンウェハなどの基板301a上に誘電体層301bが積層されてなる半導体基板301上に、前記本発明の多層レジスト下層膜形成材料を用いて、厚膜のレジスト下層膜302を形成する（下層膜形成工程（a））。

次に、図6Bに示すように、前記下層膜302上にスピノングラス材料を用いて中間層膜303を形成する（中間層膜形成工程（b））。

次に、図6Cに示すように、前記中間層膜303上にホトレジスト材料からなるレジスト上層膜304を形成し、このレジスト上層膜304に露光および現像処理を施して、所定のホトレジストパターン305を形成する（上層レジストパターン形成工程（c））。

次に、図6Dに示すように、前記上層レジストパターン305をマスクとして前記中間層膜303をドライエッチングにより加工して、中間層パターン306を形成する（中間層パターン形成工程（d））。

次に、図7Eに示すように、前記中間層パターン306をマスクとして前記下層膜302をドライエッチングにより加工して、下層パターン307を形成する（下層パターン形成工程（e））。

次に、図7Fに示すように、前記下層パターン307をマスクとして、前記基板301の誘電体層301bをエッチングして所定の配線パターン308を形成する（配線パターン形成工程（f））。

その後、図7Gに示すように、前記配線パターン308の形成後の基板301上に残留する前記下層レジストパターン307をホトレジスト剥離液により除去する（レジストパターン除去工程（g））。

最後に、図7Hに示すように、前記配線パターン308に、導体材料を気相法により堆積させるか、あるいは導体材料を埋め込むことによって、配線層309を形成する（配線層形

成工程（h））。

本発明の第3の配線形成方法は、これら工程（a）～（g）を少なくとも含むことを特徴とするものである。なお、この方法の説明では、もっとも簡単な配線構造を想定したが、多層の配線層からなり、各上下の配線層がビア配線により電氣的に接続されている構造の多層配線構造にももちろん適用できる。本願発明方法の構成は、必要最小限の工程を示したものである。さらに、この方法は、いわゆるダマシンプロセスを想定したものであるが、多層構造を得る場合には、必然的にデュアルダマシンプロセスが採用されることになる。このデュアルダマシンプロセスは、トレンチと呼称される配線溝とビアホールとを連続して形成することが特徴であり、形成順序は、トレンチを先に形成し、続いてビアホールを形成する場合と、逆にビアホールを先に形成し、続いてトレンチを形成する場合とがある。本発明は、そのどちらにも適用可能である。

次に、本発明の第4の配線形成方法（デュアルダマシン構造形成方法）の一例を図8A～8Dおよび図9E～9Iを参照してさらに詳しく説明する。

まず、図8Aに示すように、基板401上に低誘電体層（層間絶縁層）402を形成する。この低誘電体層402の上にレジスト膜403を形成し、パターン化する。このパターン化したレジスト膜403をマスクとして低誘電体層402を選択的にエッチングし、続いてレジスト層403を除去することによって、図8Bに示すように、配線溝（トレンチ）404を形成する。次に、前述のように配線溝404を形成した低誘電体層402の表面に、バリアメタル405を堆積させることによって、配線溝404の内面に、この配線溝404内に埋め込むことになる銅と低誘電体層402との接着性を向上させると同時に銅の低誘電体層402中への拡散を防止するためのバリアメタル膜を、形成する。その後、図8Cに示すように、配線溝404内に銅を電解メッキなどを用いて埋め込み、下層配線層406を形成する。

次に、この時点で低誘電体層402の表面に付着している銅と残存バリアメタル405とを化学的研磨（CMP）により除去し、低誘電体層402の表面を平坦化した後、その上に、順次、第1の低誘電体層407、第1のエッチングストップ膜408、第2の低誘電体層409、および第2のエッチングストップ膜410を積層する（層間絶縁層形成工程）。

次いで、前記第2のエッチングストップ膜410の上に、反射防止膜411を形成する。この反射防止膜411の上にレジストを塗布し、ビアホール形成用のパターンニングを施して、レジストマスク412を形成する。次に、図8Dに示すように、前記レジストマスク412を用いてエッチングを行って、反射防止膜411、第2のエッチングストップ膜410、第2の誘電体層409、第1のエッチングストップ層408、および第1の低誘電体層407を貫通し、下層配線層406の表面に至るビアホール413を形成する（第1エッチング空間形成工程）。

続いて、前記レジストマスク412と反射防止膜411とを除去した後、図9Eに示すように、前記第2のエッチングストップ410上に、前記本発明のデュアルダマシン構造形成用埋め込み材料を塗布し、第1エッチング空間413を埋め込み、埋込材層414aを、第1エッチング空間413中に埋込材414bを形成する（埋め込み工程）。

図9Fに示すように、この埋込材層414の上にドライエッチングにより加工可能な反射防止膜415を積層し、この反射防止膜415上に、トレンチ形成用ホトレジストを塗布し、このホトレジスト層にパターン光を照射し、アルカリ現像液により現像して、ホトレジストパターン416を形成する（ホトレジストパターン形成工程）。

次に、このレジストパターン416をマスクとして、レジストパターン416により覆われていない反射防止膜415の露出部分をドライエッチングにより加工する。続いて、前記レジストパターン416を用いて、第2のエッチングストップ膜410と第2の低誘電体層409とをエッチングして、図9Gに示すようなトレンチ417を形成する（第2エッチング空間形成工程）。

その後、剥離液を用いてビアホール413内の埋込材414aを、剥離液によって、ホトレジストパターン416および反射防止膜415とともに完全に除去する。この時点で、図9Hに示すようなトレンチ417とビアホール413とからなるデュアルダマシン構造が形成される。

続いて、前記ビアホール413とトレンチ417とに銅を埋め込んで、図9Iに示すように、ビア配線418と上層配線層419とを同時に形成する。これにより、下層配線層406と上層配線層419とがビア配線418によって電氣的に接続された多層配線構造が実現

される。

なお、上記説明は、ビアホールを先に形成する場合を対象として行ったものであるが、トレンチを先に形成する場合もあり、その場合にも、本発明方法は適用可能であることは、明らかである。

また、前述の説明では、埋め込み工程の後に、反射防止膜415を形成する工程を設け、その後のホトレジストパターン416の形成工程の後に、ホトレジストパターン416をマスクとした反射防止膜加工工程を設けたが、本発明方法では、特に必須の工程ではない。ただ、かかる反射防止膜415を設ければ、レジストパターン416を形成するときの露光光や加熱のエネルギーが低誘電体層409に悪影響を及ぼすのをさらに抑止することができ、ポイズニング現象の発生をより強く防止することができる。

前記第1の配線形成方法における下層膜除去工程(e)、前記第2の配線形成方法におけるレジストパターン除去工程(e)、前記第3の配線形成方法における下層パターン除去工程(g)、および前記第4の配線形成方法における埋込材除去工程(h)に、それぞれ用いられる前記ホトレジスト剥離液は、少なくとも水溶性アミン、および第4級アンモニウム水酸化物の中から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。なかでも好ましく用いられるのは、第4級アンモニウム水酸化物を含有するホトレジスト剥離液である。

前記水溶性アミンとしては、アルカノールアミン、およびアルキルアミンから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

このようなアミン系剥離液を含有する系の剥離剤には、さらに非アミン系水溶性有機溶剤、水、防食剤、界面活性剤等が配合されてもよい。

前記非アミン系水溶性有機溶剤としては、例えば、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類； β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン

ン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類；1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、1，2-ブチレングリコール、1，3-ブチレングリコール、2，3-ブチレングリコール等の多価アルコール類およびその誘導体を挙げることができる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

また、本発明方法において、前記下層膜の剥離処理に先立って、オゾン水および/または過酸化水素水に接触させる工程を設けても良い。オゾン水は純水中にオゾンガスをバブリング等の手段により溶解させたものを用いるのが好ましい。また、オゾン含有濃度は1ppm以上から飽和濃度の間で用いればよく、過酸化水素水は濃度0.1～60質量%の水溶液で用いればよい。接触の方法としては、浸漬法、パドル法、シャワー法等が挙げられる。こうした前処理を行うことにより、前記第1の配線形成方法では、下層膜およびホトレジスト膜の除去性能を向上させ、前記第2，3の配線形成方法では、レジスト下層膜およびレジスト上層膜の除去性能を向上させることができる。

本発明の第1，4の配線形成方法において、ホトレジスト層を形成するためのホトレジスト組成物は、特に限定されるものではなく、このホトレジスト組成物としては、水銀灯のi線、g線、そして、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、さらには、F₂エキシマレーザー等の露光光に対して通常用いられるホトレジスト組成物を用いることができる。

また、本発明の第2の配線形成方法では、レジスト上層膜を形成するためのシリコン含有ホトレジスト組成物は、前記特開2002-033257号公報に記載のものを同様に用い

ることができる。

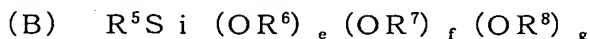
さらに、本発明の第3の配線方法では、レジスト上層膜を形成するためのホトレジスト組成物としては、KrF、ArF、F₂エキシマレーザ、あるいは電子線用に慣用されるホトレジスト材料を常法により用いることができる。

本発明の第1～4の配線形成方法において、露光、現像処理は、通常のリソグラフィーで常用のプロセスを用いることができる。

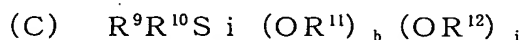
本発明の第3の配線形成方法において、前記中間層を形成するためのシリコン酸化膜材料としては、各種ケイ素含有ポリマーを用いることができる。中でもスピノングラス材料を好適に用いることができる。このようなスピノングラス材料としては、



(式中、R¹、R²、R³、およびR⁴は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基、a、b、c、およびdは、0 ≤ a ≤ 4、0 ≤ b ≤ 4、0 ≤ c ≤ 4、0 ≤ d ≤ 4であって、かつa + b + c + d = 4の条件を満たす整数である。)で表される化合物、



(式中、R⁵は水素原子あるいは炭素数1～4のアルキル基、R⁶、R⁷、およびR⁸は、それぞれ炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基、e、f、およびgは、0 ≤ e ≤ 3、0 ≤ f ≤ 3、0 ≤ g ≤ 3であって、かつe + f + g = 3の条件を満たす整数である。)で表される化合物、および



(式中、R⁹およびR¹⁰は水素原子あるいは炭素数1～4のアルキル基、R¹¹およびR¹²は、それぞれ炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基、hおよびiは、0 ≤ h ≤ 2、0 ≤ i ≤ 2であって、かつh + i = 2の条件を満たす整数である。)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を水の存在下で酸の作用により加水分解させたものである。

前記(A)の化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェニルオキシシラン、トリメトキシモノエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリエトキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシトリブトキシシラン、モノメトキシトリ

フェニルオキシシラン、ジメトキシジプロポキシシラン、トリプロポキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノブトキシシラン、ジメトキシジブトキシシラン、トリエトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシジプロポキシシラン、トリブトキシモノプロポキシシラン、ジメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジブトキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジブトキシモノエトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシモノエトキシプロポキシモノブトキシシランなどのテトラアルコキシシランまたはそれらのオリゴマーが挙げられ、なかでもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランまたはそれらのオリゴマーが好ましい。

また、前記(B)の化合物としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリフェニルオキシシラン、ジメトキシモノエトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシシラン、ジフェニルオキシモノメトキシシラン、ジフェニルオキシモノエトキシシラン、ジフェニルオキシモノプロポキシシラン、メトキシエトキシプロポキシシラン、モノプロポキシジメトキシシラン、モノプロポキシジエトキシシラン、モノブトキシジメトキシシラン、モノフェニルオキシジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリフェニルオキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリフェニルオキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリフェニルオキシシラン、メチルモノメトキシジエトキシシラン、エチルモノメトキシジエトキシシラン、プロピルモノメトキシジエトキシシラン、ブチルモノメトキシジエトキシシラン、メチルモノメトキシジプロポキシシラン、メチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、エチルモノメトキシジプロポキシシラン、エチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、プロピルモノメトキシジプロポキシシラン、プロピルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ブチルモノメトキシジプロポキシシラン、ブチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、メチルメトキシエトキシプロポ

キシシラン、プロピルメトキシエトキシプロポキシシラン、ブチルメトキシエトキシプロポキシシラン、メチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、エチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、プロピルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、ブチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシランなどが挙げられ、なかでもトリメトキシシラン、トリエトキシシランが好ましい。

さらに、前記(C)の化合物としては、例えば、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジプロポキシシラン、ジフェニルオキシシラン、メトキシエトキシシラン、メトキシプロポキシシラン、メトキシフェニルオキシシラン、エトキシプロポキシシラン、エトキシフェニルオキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルメトキシエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルメトキシプロポキシシラン、メチルメトキシフェニルオキシシラン、エチルジプロポキシシラン、エチルメトキシプロポキシシラン、エチルジフェニルオキシシラン、プロピルジメトキシシラン、プロピルメトキシエトキシシラン、プロピルエトキシプロポキシシラン、プロピルジエトキシシラン、プロピルジフェニルオキシシラン、ブチルジメトキシシラン、ブチルメトキシエトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルエトキシプロポキシシラン、ブチルジプロポキシシラン、ブチルメチルフェニルオキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジフェニルオキシシラン、ジメチルエトキシプロポキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルメトキシプロポキシシラン、ジエチルジエトキシプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジフェニルオキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジブチルジプロポキシシラン、ジブチルメトキシフェニルオキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジプロポキシシラン、メチルエチルジフェニルオキシシラン、メチルプロピルジメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、メチルブチルジメトキシシラン、メチルブチルジエトキシシラン、メチルブチルジプロポキシシラン、メチルエチルエトキシプロポキシシラン、エチルプロピルジメトキシシラン、エチルプロピルメトキシエトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルメトキシエトキシシラン、プロピルブチルジメトキシシラン、プロピルブチルジエトキ

シシラン、ジブチルメトキシプロポキシシシラン、ブチルエトキシプロポキシシシランなどが挙げられ、なかでもジメトキシシシラン、ジエトキシシシラン、メチルジメトキシシシランが好ましい。

中間層であるスピンオングラス材料をドライエッチングするエッチングガスとしては、フルオロカーボン系ガスを主成分とするガスが用いられる。

また、本発明の下層膜材料をドライエッチングするエッチングガスとしては、酸素系ガスを主成分とするガスが用いられる。

本発明の第4の配線形成方法において、配線層用の導電体材料としては、Cuが好ましいが、Cu以外に、Cu合金、Al、Al合金等を用いてもよい。埋め込み配線層は電解めっき法などにより形成されるが、特に限定されない。

また、上記低誘電体層に用い得る材料としては、カーボンドープオキシド(SiOC)系、メチルシルセスキオキサン(MSQ)系、ヒドロキシシルセスキオキサン(HSQ)系の低誘電体材料を挙げることができる。前記カーボンドープオキシド系の低誘電体材料としては、具体的には、Applied Materials 社製のブラックダイヤモンド(商品名)、Novelus Systems 社のコーラル(商品名)、日本ASM社製のAurora(商品名)等が挙げられる。また、前記メチルシルセスキオキサン系の低誘電体材料としては、具体的には、東京応化工業株式会社製の「OCD T-9」、「OCD T-11」、「OCL T-31」、「OCL T-37」、「OCL T-39」という商品名で市販されている材料等が挙げられる。さらに、前記ヒドロキシシルセスキオキサン系の低誘電体材料としては、具体的には、東京応化工業株式会社製の「OCD T-12」、「OCL T-32」という商品名で市販されている材料等が挙げられる。

本発明の第4の配線形成方法において、低誘電体層は、前記配線層上、あるいは配線層上にバリア膜(エッチングストップ層: SiN、SiC、SiCN、Ta、Ta₂N等)を形成した上に形成してもよい。低誘電体層の焼成温度は、通常、350℃以上のハードベークで行われる。

上記ホトレジスト層は、水銀灯のi線、g線、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、電子線ビーム(EB: Electron Beam)向けに慣用される

ホトレジスト材料を、リソグラフィ法により、用いることができる。

また、本発明の第4の配線形成方法において、必要に応じて設ける前記反射防止膜としては、慣用の CF_4 系エッチングガスや、 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 系エッチングガスによって、除去可能な市販の材料を使用することが可能である。この反射防止膜により露光光を吸収して下層に入射することを防止し得る。市販の反射防止膜材料としては、東京応化工業株式会社製の「SWK-EX1D55」、「SWK-EX3」、「SWK-EX4」、「SWK-T5D60」、「SWK-T7」等の商品名で市販されている材料や、Brewer science 社製の「DUV-42」、「DUV-44」、「ARC-28」、「ARC-29」等の商品名で市販されている材料や、Shipley 社製の「AR-3」、「AR-19」等の商品名で市販されている材料等が挙げられる。

上記反射防止膜を使用する場合、前述のように、第2エッチング空間を形成し、第1エッチング空間内の埋込材を除去した後、ホトレジスト膜および反射防止膜の除去を行う。

これらの反射防止膜は、通常、酸素プラズマアッシング処理により除去されるが、この場合、低誘電体層へのダメージが発生するおそれがあり、アッシング処理を採用することは好ましくない。そこで、本発明では、反射防止膜の除去処理は、残存する反射防止膜下層の埋込材層を除去して、リフトオフすることにより、実現することが好ましい。

また、特に低誘電体層としてヒドロキシシルセスキオキサン系の材料を用いた場合には、 He 、 Ar 等の不活性ガスから発生するプラズマを照射する処理を行って、低誘電体層の表面を改質する。この表面改質処理により、残存する反射防止膜およびホトレジストパターンは、低誘電体層へのダメージを生じることなく、酸素プラズマ処理により除去することができる。

以下に、本発明の実施例を説明する。以下の実施例は、本発明を好適に説明するための例に過ぎず、本発明をなんら限定するものではない。

以下の実施例1～5、比較例1は、本発明の第1の下層膜形成材料および配線形成方法に関するものである。

(実施例1～4)

下層膜形成材料として、次の(A)、(B)、(C)、および(D)の樹脂組成物を調製

した。

(A) p-スチレンスルホン酸エチルからなる樹脂成分を、 γ -ブチロラクトン／乳酸エチル（2：8）からなる溶媒に溶解し、固形分濃度を6 w t %に調整した樹脂組成物。

(B) p-スチレンスルホン酸エチル：ヒドロキシエチルアクリレート（= 5：5）からなる樹脂成分と、該樹脂成分量の20 w t %相当量のサイメル1172（三井サイアナムイド社製テトラメチロールグリコールウリル）とを、乳酸エチルからなる溶媒に溶解し、固形分濃度を6 w t %に調整した樹脂組成物。

(C) p-スチレンスルホン酸エチル／9-ヒドロキシアントラセニルアクリレート（5：5）からなる樹脂成分を、 γ -ブチロラクトン／乳酸エチル（2：8）からなる溶媒に溶解し、固形分濃度を6 w t %に調整した樹脂組成物。

(D) p-スチレンスルホン酸エチル／ヒドロキシエチルアクリレート／9-ヒドロキシアントラセニルアクリレート（4：3：3）からなる樹脂成分と、該樹脂の20 w t %相当量のサイメル1172（三井サイアナムイド株式会社製テトラメチロールグリコールウリル）と、前記2種の固形分量の1000 p p m相当量のメガファックR08（大日本インキ株式会社製フッ素系界面活性剤）とを、乳酸エチルからなる溶媒に溶解し、固形分濃度を6 w t %に調整した樹脂組成物。

これら（A）（B）（C）（D）の樹脂組成物を、それぞれ、半導体基板上に塗布し、200℃にて90秒間加熱処理し、膜厚2000 Åの下層膜を形成した。

これらの下層膜上にTDUR-P630（東京応化工業株式会社製ホトレジスト組成物）を塗布し、120℃にて90秒間加熱処理して、膜厚5000 Åのホトレジスト層を形成した。このホトレジスト層を露光し、順次、露光後加熱（110℃、90秒間）、現像処理を施して、250 nmのホトレジストパターンを形成した。

前述のようにして得たホトレジストパターンに覆われていない下層膜の露出部分をフルオロカーボン系エッチングガスを用いたドライエッチングにより除去した。前記ホトレジストパターンと、このホトレジストパターン層と同様にパターン化された下層膜とをマスクとして、その下層の基板誘電体層をエッチングして、トレンチもしくはビアホール等の配線構造を形成した。

前述のように配線構造を形成した後、基板を、ジメチルスルホキシドとモノエタノールアミンの混合溶剤（混合比＝7：3）からなる剥離液に100℃、20分間浸漬し、ホトレジストパターンと下層膜とを除去した。

下層膜の剥離処理後の各基板表面を走査型顕微鏡にて観察して、それぞれの配線構造パターンの解像性を評価した。その結果、(A) (B) (C) (D) のいずれの下層膜材料を用いた場合でも、寸法制御性に優れた断面形状が良好な矩形のパターンが得られることが確認された。

(実施例5)

前記(C)の樹脂組成物において、その樹脂成分量の3wt%相当量の「光酸発生剤であるTPS-109（緑化学株式会社製）」を追加配合して、新たな樹脂組成物(C2)を調製した。この樹脂組成物(C2)を用いた以外は前記実施例1と全く同様の手法にて配線構造を形成した。その結果、寸法制御性に優れた矩形のパターンを有する配線構造を得ることができた。

(比較例1)

架橋剤と吸光性成分を主成分とする下層膜材料（東京応化工業社製：商品名SWK-EX3）を半導体基板上に塗布し、200℃にて90秒間加熱処理して、膜厚2000Åの下層膜を形成した。この下層膜上に化学増幅型ホトレジスト組成物（東京応化工業社製：商品名TDUR-P630）を塗布し、120℃にて90秒間加熱処理して、膜厚5000Åのホトレジスト層を形成した。得られたホトレジスト層に、順次、露光、露光後加熱（110℃、90秒間）、現像処理を施して、250nmのホトレジストパターンを形成した。

前述のようにして得たホトレジストパターンに覆われていない下層膜の露出部分をフルオロカーボン系エッチングガスを用いたドライエッチングにより除去した。前記ホトレジストパターンと、このホトレジストパターン層と同様にパターン化された下層膜とをマスクとして、その下層の基板誘電体層をエッチングして、トレンチもしくはビアホール等の配線構造を形成した。

前述のように配線構造を形成した後、基板上に残留しているホトレジストパターンと下層膜とをO₂プラズマアッシングにより除去した。

下層膜のアッシング除去処理後のそれぞれの基板表面を走査型顕微鏡にて観察し、それぞれの配線構造パターンの解像性を評価した。その結果、配線構造が形成された誘電体層の表面に腐食が発生しており、その程度は配線層が形成された場合にデバイス特性に支障を来す程度であると推定された。

なお、前記配線構造を形成した直後の基板を、別途、前記実施例にて用いた剥離液に同様の条件にて浸漬してみたが、残留下層膜の除去はできなかった。

以下の実施例 6～10、比較例 2～4 は、本発明の第 2 の下層膜形成材料および配線形成方法に関するものである。

(実施例 6～9)

下層膜形成材料として、次の (A)、(B)、(C)、および (D) の樹脂組成物を調製した。

(A) p-スチレンスルホン酸エチルからなる樹脂成分を、 γ -ブチロラクトン/乳酸エチル (2 : 8) からなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 w t % に調整した樹脂組成物。

(B) p-スチレンスルホン酸エチル : ヒドロキシエチルアクリレート (= 5 : 5) からなる樹脂成分と、該樹脂成分量の 20 w t % 相当量のサイメル 1172 (三井サイアナミッド社製テトラメチロールグリコールウリル) とを、乳酸エチルからなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 w t % に調整した樹脂組成物。

(C) p-スチレンスルホン酸エチル : 9-ヒドロキシアントラセニルアクリレート (= 5 : 5) からなる樹脂成分を、 γ -ブチロラクトン/乳酸エチル (2 : 8) からなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 w t % に調整した樹脂組成物。

(D) p-スチレンスルホン酸エチル : ヒドロキシエチルアクリレート : 9-ヒドロキシアントラセニルアクリレート (= 4 : 3 : 3) からなる樹脂成分と、該樹脂の 20 w t % 相当量のサイメル 1172 (三井サイアナミッド株式会社製テトラメチロールグリコールウリル) と、前記 2 種の固形分量の 1000 p p m 相当量のメガファック R08 (大日本インキ株式会社製フッ素系界面活性剤) とを、乳酸エチルからなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 w t % に調整した樹脂組成物。

これら (A) (B) (C) (D) の樹脂組成物を、それぞれ、半導体基板上に塗布し、2

00℃にて90秒間加熱処理し、膜厚3000Åの下層膜を形成した。

これらの下層膜上にシリコン含有レジスト組成物を塗布し、100℃にて90秒間加熱処理して、膜厚1500Åのレジスト上層膜を形成した。このレジスト上層膜を露光、現像処理を施して、上層レジストパターンを形成した。

前述のようにして得た上層レジストパターンに覆われていない下層膜の露出部分をフルオロカーボン系エッチングガスを用いたドライエッチングにより除去して下層レジストパターンを得た。前記上層レジストパターンと下層レジストパターンとをマスクとして、その下層の基板誘電体層をエッチングして、トレンチもしくはビアホール等の配線構造を形成した。

前述のように配線構造を形成した後、基板を、ジメチルスルホキシドとモノエタノールアミンの混合溶媒（混合比＝7：3）からなる剥離液に100℃にて20分間浸漬し、上層レジストパターンと下層レジストパターンとを除去した。

下層膜の剥離処理後の各基板表面を走査型顕微鏡にて観察して、それぞれの基板の表面状態を評価した。その結果、(A) (B) (C) (D) のいずれの下層膜材料を用いた場合でも、下層膜および上層レジスト膜の残留物は見られず、除去が十分に行われていることが確認された。

(実施例10)

前記(A) (B) (C) (D) の樹脂組成物を、それぞれ、半導体基板上に塗布し、200℃にて90秒間加熱処理し、膜厚3000Åの下層膜を形成した。

これらの下層膜上にシリコン含有レジスト組成物を塗布し、100℃にて90秒間加熱処理して、膜厚150Åのレジスト上層膜を形成した。このレジスト上層膜を露光、現像処理を施して、上層レジストパターンを形成した。

前述のようにして得た上層レジストパターンに覆われていない下層膜の露出部分をフルオロカーボン系エッチングガスを用いたドライエッチングにより除去して下層レジストパターンを得た。

この段階の基板を、ジメチルスルホキシドとモノエタノールアミンの混合溶媒（混合比＝7：3）からなる剥離液に100℃にて20分間浸漬し、上層レジストパターンと下層レジストパターンとを除去した。

下層膜の剥離処理後の各基板表面を走査型顕微鏡にて観察して、それぞれの基板の表面状態を評価した。その結果、(A) (B) (C) (D) のいずれの下層膜材料を用いた場合でも、下層膜および上層レジスト膜の残留物は見られず、基板のリワーク処理を確実に言い得ることが確認できた。

(比較例 2)

ヘキサメトキシメチル化メラミンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解してなる組成物から下層膜を形成した以外は、前記実施例 1～4 と同様にして、半導体基板に配線構造を形成した。

前述のように配線構造を形成した後、基板を、ジメチルスルホキシドとモノエタノールアミンの混合溶媒（混合比＝7：3）からなる剥離液に 100℃にて 20 分間浸漬したが、上層レジストパターンと下層レジストパターンの除去はできなかった。

(比較例 3)

ヘキサメトキシメチル化メラミンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解してなる組成物から下層膜を形成した以外は、前記実施例 10 と同様にして、上層レジストパターンと下層レジストパターンとを形成した。

この段階の基板を、ジメチルスルホキシドとモノエタノールアミンの混合溶媒（混合比＝7：3）からなる剥離液に 100℃にて 20 分間浸漬したが、上層レジストパターンと下層レジストパターンの除去はできなかった。

(比較例 4)

前記比較例 2 および 3 においてレジスト剥離液による除去処理を行う代わりに O₂ プラズマアッシングによる除去処理を行った。処理後の各基板の表面を観察したところ、シリコン含有レジスト組成物からなる上層レジストパターンが変質膜化して残留物となっていた。そこで、残留物を剥離する目的で、基板をアルカリ剥離液に浸漬したが、除去できなかった。

以下の実施例 11～15、比較例 5、6 は、本発明の第 3 の下層膜形成材料および配線形成方法に関するものである。

(実施例 11～14)

下層膜形成材料として、次の (A)、(B)、(C)、および (D) の樹脂組成物を調製

した。

(A) p-スチレンスルホン酸エチルからなる樹脂成分を、 γ -ブチロラクトン/乳酸エチル(2:8)からなる溶媒に溶解し、固形分濃度を6wt%に調整した樹脂組成物。

(B) p-スチレンスルホン酸エチル:ヒドロキシエチルアクリレート(=5:5)からなる樹脂成分と、該樹脂成分量の20wt%相当量のサイメル1172(三井サイアナミッド社製テトラメチロールグリコールウリル)とを、乳酸エチルからなる溶媒に溶解し、固形分濃度を6wt%に調整した樹脂組成物。

(C) p-スチレンスルホン酸エチル:9-ヒドロキシアントラセニルアクリレート(=5:5)からなる樹脂成分を、 γ -ブチロラクトン/乳酸エチル(2:8)からなる溶媒に溶解し、固形分濃度を6wt%に調整した樹脂組成物。

(D) p-スチレンスルホン酸エチル:ヒドロキシエチルアクリレート:9-ヒドロキシアントラセニルアクリレート(=4:3:3)からなる樹脂成分と、該樹脂の20wt%相当量のサイメル1172(三井サイアナミッド株式会社製テトラメチロールグリコールウリル)と、前記2種の固形分量の1000ppm相当量のメガファックR08(大日本インキ株式会社製フッ素系界面活性剤)とを、乳酸エチルからなる溶媒に溶解し、固形分濃度を6wt%に調整した樹脂組成物。

一方、図10Aに示すように、表面に銅配線層501を形成した基板502上に、第1層としてSiN膜からなる第1バリア層503を形成し、第2層として低誘電体材料(東京応化工業株式会社製:商品名OCD-T12)からなる第1低誘電体層504を形成し、第3層としてSiN膜からなる第2バリア層505を形成し、さらに第4層として低誘電体材料(東京応化工業株式会社製:商品名OCD-T12)からなる第2低誘電体層506を形成した。

次に、図10Bに示すように、前記第2低誘電体層506の上にホトレジスト層507を形成し、このホトレジスト層507をリソグラフィ法により加工してレジストパターン508を得た。得られたレジストパターン508をマスクとして、前記第1~4層を貫通して前記銅配線層501に連通するビアホール509を形成した。ビアホール509の形成後、レジストパターン508を除去した。

図10Cに示すように、前記ビアホール509を形成し、レジストパターン508を除去した後の前記第2低誘電体層506の上に、前述の(A)(B)(C)(D)の樹脂組成物を、それぞれ、塗布するとともに、前記ビアホールを埋め込み、その後、200℃にて90秒間加熱処理し、前記第2低誘電体層の上に膜厚3000Åの下層膜510を形成した。この下層膜510の上に、スピンオングラス材料を主成分とする樹脂組成物を塗布して膜厚150Åの中間層膜511を形成した。さらに、この中間層膜511の上に、ホトレジスト組成物(東京応化工業株式会社製：商品名TArF-P6071)を塗布し、120℃で90秒間加熱処理して膜厚400nmの上層膜512を形成した。次に、前記上層膜512を露光し、露光後加熱(120℃、90秒間)を施し、現像処理して、トレンチ形成用の上層レジストパターン513を形成した。

前記上層レジストパターン513をマスクとして、フルオロカーボン系エッチングガスを用いて、前記中間層膜511を加工して中間層膜パターンを得た。続いて、前記中間層膜パターンをマスクとして、酸素系エッチングガスを用いて、図10Dに示すように、前記下層膜510を加工して下層膜パターン514を形成し、前記中間層レジストパターンを除去することによって、トレンチを形成するための最終レジストパターンを得た。この時点で、基板表面を走査型電子顕微鏡にて観察したが、ポイズニングの悪影響によるレジストパターンのパターン不良はなく、トレンチを構成する低誘電体層のダメージも見られなかった。

通常の配線層形成プロセスでは、引き続いて、前記最終レジストパターン(下層レジストパターン)をマスクとして、前記第2の低誘電体層516のエッチングを行って、図10Eに示すように、深さが前記第2のバリア層505に至る所定のパターンのトレンチ515を形成する。その後、銅を前記ビアホール509とトレンチ515とに埋め込むことによって、多層配線構造を形成する。

本実施例では、前記最終レジストパターン514を得たところで、パターニングに不良が発生していることが確認されたという状況を想定して、リワークのためのレジストパターンの除去プロセスを以下のように実行した。

100℃に調整したジメチルスルホキシドとモノエタノールアミンの混合溶剤(混合比=7:3)からなるホトレジスト剥離液中に、前記下層レジストパターン514を有する基板

を510分間浸漬し、レジストパターンの剥離処理を行った。剥離処理後、基板表面を走査型顕微鏡にて観察したが、下層膜材料として前記樹脂組成物（A）から（D）のいずれを用いた場合でも、レジストパターンの残留物は存在せず、レジストパターンの剥離除去が確実に行われていることを確認できた。また、レジストパターン剥離処理による低誘電体層506へのダメージも観察されなかった。

（実施例15）

前記（C）の樹脂組成物において、その樹脂成分量の3wt%相当量の「光酸発生剤であるTPS-109（緑化学株式会社製）」を追加配合して、新たな樹脂組成物（C2）を調製した。この樹脂組成物（C2）を用いた以外は前記実施例1と全く同様の手法にてレジストパターンを形成した。その結果、寸法制御性に優れた矩形のレジストパターンを得ることができ、低誘電体層からのポイズニングの影響が本発明の下層膜材料により抑止できていることが確認された。また、レジストパターン剥離処理を行った後に低誘電体層表面を走査型顕微鏡により観察したが、剥離除去処理後の基板表面には、レジストパターンの残留物は見られず、除去が十分に行われていることが確認された。さらに、低誘電体層へのダメージもなかった。

（比較例5）

ヘキサメトキシメチル化メラミンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解してなる樹脂組成物から、下層膜材料を構成し、下層パターンの除去をO₂プラズマアッシング処理により行ったこと以外は、前記実施例と同様の操作にて、レジストパターンの形成、およびその剥離除去を行った。その結果、トレンチ形成用ホトレジストパターンにポイズニングが発生し、パターン像が形成できない部分が発生した。さらに、パターンのO₂プラズマアッシングによる剥離処理により低誘電体層に深刻なダメージが発生していた。

（比較例6）

前記比較例5において、下層パターンの除去を、前記実施例で用いたホトレジスト剥離液により行った。結果として、パターンの除去はできなかった。

以下の実施例16～21、比較例7、8は、本発明の埋め込み材料および第4の配線形成方法に関するものである。

(実施例 16～19)

埋め込み材料として、次の (A)、(B)、(C)、および (D) の樹脂組成物を調製した。

(A) p-スチレンスルホン酸エチルからなる樹脂成分を、 γ -ブチロラクトン/乳酸エチル (2 : 8) からなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 w t % に調整した樹脂組成物。

(B) p-スチレンスルホン酸エチル : ヒドロキシエチルアクリレート (= 5 : 5) からなる樹脂成分と、該樹脂成分量の 20 w t % 相当量のサイメル 1172 (三井サイアナミッド社製テトラメチロールグリコールウリル) とを、乳酸エチルからなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 w t % に調整した樹脂組成物。

(C) p-スチレンスルホン酸エチル / 9-ヒドロキシアントラセニルアクリレート (5 : 5) からなる樹脂成分を、 γ -ブチロラクトン/乳酸エチル (2 : 8) からなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 w t % に調整した樹脂組成物。

(D) p-スチレンスルホン酸エチル / ヒドロキシエチルアクリレート / 9-ヒドロキシアントラセニルアクリレート (4 : 3 : 3) からなる樹脂成分と、該樹脂の 20 w t % 相当量のサイメル 1172 (三井サイアナミッド株式会社製テトラメチロールグリコールウリル) と、前記 2 種の固形分量の 1000 p p m 相当量のメガファック R08 (大日本インキ株式会社製フッ素系界面活性剤) とを、乳酸エチルからなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 w t % に調整した樹脂組成物。

一方、Cu 層を形成した基板上に、順次に、第 1 層として SiN 膜からなるバリア層を、第 2 層として低誘電体層 (OCD-T12 : 東京応化工業株式会社製) を、第 3 層として SiN からなるバリア層を、第 4 層として低誘電体層 (OCD-T12 ; 東京応化工業社製) からなる層間絶縁層を形成した。この層間絶縁層の上にホトレジスト組成物 (東京応化工業株式会社製 : 商品名 TDUR-P630) を塗布し、120℃にて 90 秒間加熱処理して、膜厚 5000 Å のホトレジスト層を形成した。このホトレジスト層を露光し、順次、露光後加熱 (110℃、90 秒間)、現像処理を施して、250 nm のホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンをマスクとして、前記層間絶縁層をエッチングし、前記 Cu 層に連通するビアホールを形成した。

前記ホトレジストパターンを除去した後の前記層間絶縁層上に前記樹脂組成物（A）～（D）を塗布することによって、層間絶縁層上に埋込材層を形成するとともに、前記ビアホール内に埋込材を入り込ませた。その後、200℃にて90秒間加熱焼成した。

前記埋込材層の上にホトレジスト組成物（TDUR-P630：東京応化工業株式会社製）を塗布し、90℃にて90秒間加熱処理して、膜厚4000Åのホトレジスト層を形成した。このホトレジスト層を露光し、露光後加熱処理（110℃、90秒間）を行い、その後、現像処理を施して、トレンチ形成用ホトレジストパターンを形成した。

このときのトレンチ形成用ホトレジストパターンの形状を、走査型電子顕微鏡により観察した。その結果、（A）～（D）のいずれの埋め込み材料を用いた場合も、ポイズニングの悪影響によるパターン不良は発生しなかった。

さらに、基板上に残留する埋込材層に対しては、基板を、ジメチルスルホキシドとモノエタノールアミンの混合溶剤（混合比＝7：3）からなる剥離液に100℃、20分間浸漬することにより、剥離、除去した。

このとき基板上の残留物の有無を走査型電子顕微鏡により確認したところ、（A）～（D）のいずれの埋め込み材料を用いた場合も、基板上に残留物は認められず、低誘電体層へのダメージも確認されなかった。

（実施例20）

前記実施例18の樹脂組成物（C）を用いた埋め込み材料に対して、光酸発生剤であるTPS-109（緑化学社製）を、樹脂成分の3重量%相当量を配合した以外は、前記実施例と全く同様の手法にてデュアルダマシン構造を形成した。このときのトレンチ形成用ホトレジストパターンにはポイズニングの悪影響によるパターン不良は発生しなかった。また、剥離処理後の基板上の残留物も確認されなかった。

（実施例21）

前記樹脂組成物（C）を用いた実施例18において、ホトレジスト層との中間層として反射防止膜（東京応化工業社製：商品名SWK-9L）を形成した以外は全く同様の条件にてデュアルダマシン構造を形成した。このときのトレンチ形成用ホトレジストパターンにはポイズニングの悪影響によるパターン不良は発生しなかった。また、剥離処理後の基板上の残

留物も確認されなかった。

(比較例 7)

埋め込み材料を、ヘキサメトキシメチル化メラミンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した樹脂組成物から構成とし、使用後の埋込材層および第 2 エッチング空間内の埋込材の除去を O_2 プラズマアッシング処理により行ったこと以外は前記実施例と同様の操作にてデュアルダマシン構造を形成した。その結果、トレンチ形成用ホトレジストパターンにポイズニングが発生し、パターン像が形成できない部分が発生した。

(比較例 8)

埋め込み材料を、スピンオングラス材料（東京応化工業株式会社製：商品名 OCD-T 1 2）とし、使用後の埋込材層および第 2 エッチング空間内の埋込材の除去を 0.01 wt % バッファードフッ酸水溶液で行った以外は前記実施例と同様の操作にてデュアルダマシン構造を形成した。その結果、トレンチ形成用ホトレジストパターンにポイズニングが発生し、パターン像が形成できない部分が発生した。